

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 10, 2003

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2003-062605

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.  
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 19, 2003

Commissioner,  
Patent Office Yasuo IMAI  
(seal)

Certificate No. 2003-3105885

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  3月10日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-062605  
Application Number:

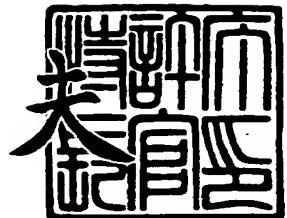
[ST. 10/C] : [JP2003-062605]

出願人      信越化学工業株式会社  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康





【書類名】 特許願  
【整理番号】 P021272  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C09D183/04  
H01L 21/316

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化  
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 荻原 勤

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化  
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 八木橋 不二夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 19 松下電器産業株式  
会社 半導体事業本部プロセス開発センター内  
【氏名】 中川 秀夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名】 笹子 勝

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002060  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

**【代理人】**

【識別番号】 100099623

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 奥山 尚一

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100096769

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 有原 幸一

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100107319

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 松島 鉄男

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100114591

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 河村 英文

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

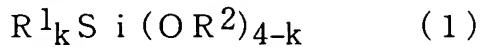
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

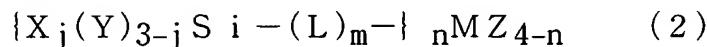
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



(上式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の有機基を表し、R<sup>1</sup>が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、kは0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上と一般式(2)



(上式中、Xは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、Yは水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を表し、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はフェニル基を表し、Lは炭素数1～6の直鎖若しくは分枝状のアルキレン基、炭素数1～6のアルケニレン基、炭素数1～6のアルキニレン基、又はフェニレン基を表し、Mは炭素原子又はケイ素原子を表し、jは1～3の整数であり、mは0又は1であり、nは3又は4である。)

で表されるケイ素含有架橋剤の一種以上とを塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物。

【請求項2】 上記塩基性触媒が、四級アンモニウム水酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 上記四級アンモニウム水酸化物が、水酸化テトラメチルアンモニウムとコリンと水酸化テトラプロピルアンモニウムとからなる一群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法。

**【請求項5】** 請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

**【請求項6】** 請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

**【請求項7】** 下記一般式(1)

$$R^1_k S_i (OR^2)_{4-k} \quad (1)$$

(上式中、 $R^1$ は炭素数1～8の有機基を表し、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $k$ は0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上と一般式(2)

$$\{X_j(Y)_{3-j}S_i - (L)_m - \}_n M Z_{4-n} \quad (2)$$

(上式中、 $X$ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 $Y$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $Z$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はフェニル基を表し、 $L$ は炭素数1～6の直鎖若しくは分枝状のアルキレン基、炭素数1～6のアルケニレン基、炭素数1～6のアルキニレン基、又はフェニレン基を表し、 $M$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、 $j$ は1～3の整数であり、 $m$ は0又は1であり、 $n$ は3又は4である。)

で表されるケイ素含有架橋剤の一種以上とを塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

**【請求項8】** 上記塩基性触媒が、四級アンモニウム水酸化物であることを特徴とする請求項7に記載の半導体装置。

**【請求項9】** 上記四級アンモニウム水酸化物が、水酸化テトラメチルアンモニウムとコリンと水酸化テトラプロピルアンモニウムとからなる一群から選ばれることを特徴とする請求項7に記載の半導体装置。

**【請求項10】** 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、または、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項7乃至

9のいずれかに記載の半導体装置。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

半導体集積回路の形成においては、その高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂RC遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体デバイスは高集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

#### 【0003】

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウムによる配線に対し、金属銅を配線として用いる多層配線構造が採用されるようになってきた。しかしこれのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となってきた。

#### 【0004】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率2.0以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言え、

そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

#### 【0005】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、成分が揮発した後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

#### 【0006】

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルから溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

#### 【0007】

第三の多孔質膜形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間に多数の細孔を形成する方法が知られている。

#### 【0008】

さらに第四の方法として、特許文献1には、(A)  $(R')_nSi(OR'')_{4-n}$  ( $R'$ と $R''$ は一価の有機基で、 $n$ は0～2の整数)で表される成分、(B) 金属キレート化合物、及び(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

#### 【0009】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

#### 【0010】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制

御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題がある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、このままでは吸湿性が高く著しい膜質の劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があるので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなるという問題がある。

#### 【0011】

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間に形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうため、多孔質膜の比誘電率を2以下にすることが困難であるという問題がある。

#### 【0012】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)の金属キレート化合物は、(A)、(C)の両成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ちキレート成分なしで均一な溶液が形成でき、硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

#### 【0013】

このような従来用いられた多孔質の形成方法に対して、界面活性剤から形成されるミセルを鋳型にして、アルミノシリケートやシリカ等を縮合させ、構造を形成した後界面活性剤成分をか焼するか又は溶媒抽出することによって除去し、メソ孔(直径2～50nmの細孔)サイズのチャンネル構造を有する多孔体を形成出来るということが見いだされてきた。例えば、稲垣らは界面活性剤を鋳型としてポリケイ酸塩を水中で反応させる方法を発表されている(非特許文献1)。

また、特許文献2では、界面活性剤を鋳型にしてテトラアルコキシランを水中において酸性条件下反応させて基板上に塗布することによって1～2nmの細孔径を有するシリカ多孔体薄膜を形成させる方法が示されている。

#### 【0014】

しかし、これらの方法においても、第一の方法では粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体デバイス製造のために用いられる基板上に薄膜として多孔体膜を形成することは出来ないという問題点がある。第二の方法では薄膜状に多孔体が形成可能であるが細孔配列方向の制御が出来ず、しかも広い面積で均一な薄膜を形成する事ができないという問題がある。

#### 【0015】

さらに、特許文献3には、シリコンアルコキシドの酸加水分解縮合物と界面活性剤の混合物をpH3以下に調製し安定化したものを用いてシリカメソ多孔体薄膜を形成方法する方法が開示されている。しかし、この場合においても、溶質濃度が規定されるために塗布膜厚を任意に制御することが困難であり実際の半導体製造プロセスに応用することは困難である。また、この溶液を水で希釈した場合には、塗布膜厚の制御は可能になるものの、シリカ成分の重縮合の速度が大きくなってしまい塗布液の安定性が失われるという問題がある。

#### 【0016】

一方、特許文献4や特許文献5などでは、シラン化合物の加水分解縮合により誘電特性に優れた塗布液を得ている。しかしながら、実際の半導体製造プロセスで使用するためには、5GPa以上弾性率が必要とされているが、これらの発明においても十分な機械的強度があるとはいえない。

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなってしまうために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないと言う問題を有していた。

このように半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

#### 【0017】

**【特許文献1】**

特開2000-44875号公報

**【特許文献2】**

特開平9-194298号公報

**【特許文献3】**

特開2001-130911号公報

**【特許文献4】**

特開2001-110529号公報

**【特許文献5】**

特開2001-203197号公報

**【特許文献6】**

特開2001-354904号公報

**【特許文献7】**

特開2002-20688号公報

**【非特許文献1】**

J. Chem. Soc. Chem. Commun., p 680, 19

93

**【0018】****【発明が解決しようとする課題】**

以上の問題に鑑みて、本発明は、通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、機械的強度及び誘電特性に優れた多孔質膜形成用塗布液を提供することを目的とする。また、本発明はこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

**【0019】****【課題を解決するための手段】**

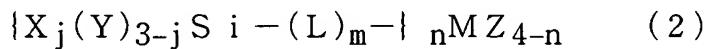
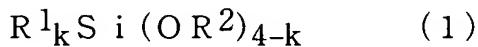
これまで、低誘電率絶縁膜を製造する分野では、殆どの場合、アルコキシシラン化合物又はハロゲン化シラン化合物を原料として、酸又は塩基を触媒として加水分解縮合し低誘電率絶縁塗布膜を製造する方法を提供している。

特にアルコキシラン化合物を塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得た縮合物から塗布膜を得る方法が一般的である。この方法において、塗布膜の機械的強度を向上させるため、ケイ素含有の架橋剤（以下架橋剤とする）を添加する方法が多く提案されている。例えば、特許文献6、特許文献7など多くの方法が出願されている。しかしながら、従来の架橋剤では、加水分解縮合で得られたポリマー同士を架橋するには、一つの架橋剤分子内に官能性ケイ素原子数が2個しか存在しないため、十分な機械的強度を得ることができないことが判明した。

そこで本発明では、分子内に官能性ケイ素原子が3個又は4個の架橋剤を添加すると機械的強度が向上し、半導体製造プロセスに適用可能な機械的強度及び誘電特性を有する多孔質膜形成用組成物及び多孔質膜の製造方法に到達し、本発明を完成した。

### 【0020】

本発明は、具体的には、下記一般式（1）で表されるシラン化合物の一種以上と一般式（2）で表されるケイ素含有架橋剤の一種以上とを塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を提供する。

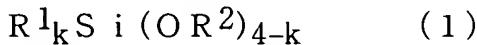


（上式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の有機基を表し、R<sup>1</sup>が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、kは0～3の整数である。Xは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、Yは水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を表し、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はフェニル基を表し、Lは炭素数1～6の直鎖若しくは分枝状のアルキレン基、炭素数1～6のアルケニレン基、炭素数1～6のアルキニレン基、又はフェニレン基を表し、Mは炭素又はケイ素を表し、jは1～3の整数であり、mは0又は1であり、nは3又は4である。）

### 【0021】

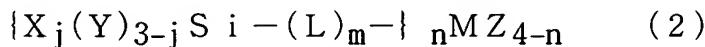
また、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。これらは、半導体製造プロセスに適用でき、優れた誘電特性及び機械的強度を有する層間絶縁膜を提供するものである。

本発明の半導体装置は、下記一般式（1）



（上式中、 $R^1$ は炭素数1～8の有機基を表し、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $k$ は0～3の整数である。）

で表されるシラン化合物の一種以上と一般式（2）



（上式中、 $X$ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 $Y$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を表し、 $Z$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はフェニル基を表し、 $L$ は炭素数1～6の直鎖若しくは分枝状のアルキレン基、炭素数1～6のアルケニレン基、炭素数1～6のアルキニレン基、又はフェニレン基を表し、 $M$ は炭素原子又はケイ素原子を表し、 $j$ は1～3の整数であり、 $m$ は0又は1であり、 $n$ は3又は4である。）

で表されるケイ素含有架橋剤の一種以上とを塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、

または、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

### 【0022】

#### 【発明の実施の形態】

本発明に用いられる一般式（1）において、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の有機基を表す。有機基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基又はこれらの水素原子をヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等で置換したものであり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i s o -プロピル基、n -ブチル基、i s o -ブチル基、s e c -ブチル基、t -ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、ノルボルニル基、オクチル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基、フェニル基、トリル基、3 -メトキシプロピル基、3 -エトキシプロピル基、3 -プロピルプロピル基、4 -メトキシブチル基、4 -エトキシブチル基、4 -プロピルブチル基、3 -メチルアミノプロピル基、3 -エチルアミノプロピル基、3 -プロピルアミノプロピル基、4 -メチルアミノブチル基、4 -エチルアミノブチル基、4 -プロピルアミノブチル基、3 -（N, N-ジメチルアミノ）プロピル基、3 -（N, N-ジエチルアミノ）プロピル基、4 -（N, N-ジメチルアミノ）ブチル基、4 -（N, N-ジエチルアミノ）ブチル基、4 -メトキシフェニル基等である。

本発明に用いられる一般式（1）で示される好ましいシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メルトリメトキシシラン、メルトリエトキシシラン、メルトリプロポキシシラン、エルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2 -エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

### 【0023】

本発明に用いられる一般式（2）で示される架橋剤としては、トリシリルメタン、トリ（メチルシリル）メタン、トリ（フェニルシリル）メタン、トリス（ジメトキシシリル）メタン、トリス（トリメトキシシリル）メタン、トリス（ジメトキシメチルシリル）メタン、トリス（ジメトキシフェニルシリル）メタン、トリス（ジメトキシシリルメチル）メタン、トリス（トリメトキシシリルメチル）メタン、トリス（ジメトキシメチルシリルメチル）メタン、トリス（ジメトキシフェニルシリルメチル）メタン、トリス（1-（ジメトキシシリル）エチル）メタン、トリス（1-（トリメトキシシリル）エチル）メタン、トリス（1-（ジメトキシメチルシリル）エチル）メタン、トリス（1-（ジメトキシフェニルシリル）エチル）メタン、トリス（2-（ジメトキシシリル）エチル）メタン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）エチル）メタン、トリス（2-（ジメトキシフェニルシリル）エチル）メタン、トリス（2-（ジメトキシシリル）プロピル）メタン、トリス（2-（トリメトキシシリル）プロピル）メタン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）メタン、トリス（2-（ジメトキシフェニルシリル）プロピル）メタン、トリス（3-（ジメトキシシリル）プロピル）メタン、トリス（3-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）メタン、トリス（3-（ジメトキシフェニルシリル）プロピル）メタン、トリス（4-（ジメトキシシリル）ブチル）メタン、トリス（4-（ジメトキシメチルシリル）ブチル）メタン、トリス（4-（ジメトキシフェニルシリル）ブチル）メタン、トリス（5-（ジメトキシシリル）ペンチル）メタン、トリス（5-（トリメトキシシリル）ペンチル）メタン、トリス（5-（ジメトキシメチルシリル）ペンチル）メタン、トリス（5-（ジメトキシフェニルシリル）ペンチル）メタン、トリス（6-（ジメトキシシリル）ヘキシル）メタン、トリス（6-（トリメトキシシリル）ヘキシル）メタン、トリス（6-（ジメトキシメチルシリル）ヘキシル）メタン、トリス（6-（ジメトキシフェニルシリル）ヘキシル）メタン、トリス（2-（ジメトキシシリル）エチニル）メタン、トリス（2-（トリメトキシシリル）エチニル）メタン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）

) エチニル) メタン、トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) エチニル) メタン、トリス (4-(ジメトキシシリル) フェニル) メタン、トリス (4-(トリメトキシシリル) フェニル) メタン、トリス (4-(ジメトキシメチルシリル) フェニル) メタン、トリス (4-(ジメトキシフェニルシリル) フェニル) メタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシシリル) エタン、1, 1, 1-トリス (トリメトキシシリル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシフェニルシリル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシシリルメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (トリメトキシシリルメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシメチルシリルメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (ジメトキシフェニルシリルメチル) エタン、1, 1, 1-トリス (1-(ジメトキシシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (1-(トリメトキシシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (1-(ジメトキシメチルシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (1-(ジメトキシフェニルシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(トリメトキシシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) エチル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(トリメトキシシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (3-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (3-(ジメトキシフェニルシリル) プロピル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(ジメトキシシリル) ブチル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(トリメトキシシリル) ブチル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(ジメトキシメチルシリル) ブチル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(ジメトキシフェニルシリル) ブチル) エタン、1, 1, 1-トリス (5-(ジメトキシシリル) ペンチル) エタン、1, 1, 1-

トリス (5-(トリメトキシシリル) ペンチル) エタン、1, 1, 1-トリス (5-(ジメトキシメチルシリル) ペンチル) エタン、1, 1, 1-トリス (5-(ジメトキシフェニルシリル) ペンチル) エタン、1, 1, 1-トリス (6-(ジメトキシシリル) ヘキシル) エタン、1, 1, 1-トリス (6-(トリメトキシシリル) ヘキシル) エタン、1, 1, 1-トリス (6-(ジメトキシメチルシリル) ヘキシル) エタン、1, 1, 1-トリス (6-(ジメトキシフェニルシリル) ヘキシル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシシリル) エチニル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(トリメトキシシリル) エチニル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) エチニル) エタン、1, 1, 1-トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) エチニル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(ジメトキシシリル) フェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(トリメトキシシリル) フェニル) エタン、1, 1, 1-トリス (4-(ジメトキシメチルシリル) フェニル) エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (ジメトキシシリル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (トリメトキシシリル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (ジメトキシフェニルシリル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (ジメトキシシリルメチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (ジメトキシメチルシリルメチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (ジメトキシフェニルシリルメチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (2-(ジメトキシシリル) エチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (2-(トリメトキシシリル) エチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) エチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) エチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (3-(トリメトキシシリル) プロピル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (3-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (3-(ジメトキシフェニルシリル) プロピル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (4-(ジメトキシシリル) ブチル) トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス (4-(トリメトキシシリル) ブチル) トルエン、 $\alpha$ ,

$\alpha$ ,  $\alpha$ -トリス(4-(ジメトキシメチルシリル)ブチル)トルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  
 $\alpha$ -トリス(4-(ジメトキシフェニルシリル)ブチル)トルエン、テトラキス  
(ジメトキシシリル)メタン、テトラキス(トリメトキシシリル)メタン、テト  
ラキス(ジメトキシメチルシリル)メタン、テトラキス(ジメトキシフェニルシリ  
ル)メタン、テトラキス(ジメトキシシリルメチル)メタン、テトラキス(ト  
リメトキシシリルメチル)メタン、テトラキス(ジメトキシメチルシリルメチ  
ル)メタン、テトラキス(ジメトキシフェニルシリルメチル)メタン、テトラキス  
(2-(ジメトキシシリル)エチル)メタン、テトラキス(2-(トリメトキシシリ  
ル)エチル)メタン、テトラキス(2-(ジメトキシメチルシリル)エチル)  
メタン、テトラキス(2-(ジメトキシフェニルシリル)エチル)メタン、テ  
トラキス(3-(ジメトキシシリル)プロピル)メタン、テトラキス(3-(ト  
リメトキシシリル)プロピル)メタン、テトラキス(3-(ジメトキシメチルシリ  
ル)プロピル)メタン、テトラキス(3-(ジメトキシフェニルシリル)プロ  
ピル)メタン、テトラキス(4-(ジメトキシシリル)ブチル)メタン、テトラ  
キス(4-(トリメトキシシリル)ブチル)メタン、テトラキス(4-(ジメト  
キシメチルシリル)ブチル)メタン、テトラキス(4-(ジメトキシフェニルシリ  
ル)ブチル)メタン、テトラキス(5-(ジメトキシシリル)ペンチル)メタ  
ン、テトラキス(5-(トリメトキシシリル)ペンチル)メタン、テトラキス  
(5-(ジメトキシメチルシリル)ペンチル)メタン、テトラキス(5-(ジメト  
キシフェニルシリル)ペンチル)メタン、テトラキス(6-(ジメトキシシリ  
ル)ヘキシル)メタン、テトラキス(6-(トリメトキシシリル)ヘキシル)メタ  
ン、テトラキス(6-(ジメトキシメチルシリル)ヘキシル)メタン、テトラキ  
ス(6-(ジメトキシフェニルシリル)ヘキシル)メタン、テトラキス(4-(ジ  
メトキシシリル)フェニル)メタン、テトラキス(4-(トリメトキシシリル)  
フェニル)メタン、テトラキス(4-(ジメトキシメチルシリル)フェニル)  
メタン、テトラキス(4-(ジメトキシフェニルシリル)フェニル)メタン、ト  
リス(ジメトキシシリルメチル)シラン、トリス(トリメトキシシリルメチ  
ル)シラン、トリス(ジメトキシメチルシリルメチル)シラン、トリス(ジメトキ  
シフェニルシリルメチル)シラン、トリス(1-(ジメトキシシリル)エチル)シ

ラン、トリス（1-（トリメトキシシリル）エチル）シラン、トリス（1-（ジメトキシメチルシリル）エチル）シラン、トリス（1-（ジメトキシフェニルシリル）エチル）シラン、トリス（2-（ジメトキシシリル）エチル）シラン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）エチル）シラン、トリス（2-（ジメトキシシリル）プロピル）シラン、トリス（2-（トリメトキシシリル）プロピル）シラン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）シラン、トリス（2-（ジメトキシフェニルシリル）プロピル）シラン、トリス（3-（ジメトキシシリル）プロピル）シラン、トリス（3-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）シラン、トリス（3-（ジメトキシフェニルシリル）プロピル）シラン、トリス（4-（ジメトキシシリル）ブチル）シラン、トリス（4-（トリメトキシシリル）ブチル）シラン、トリス（4-（ジメトキシメチルシリル）ブチル）シラン、トリス（4-（ジメトキシフェニルシリル）ブチル）シラン、トリス（5-（ジメトキシシリル）ペンチル）シラン、トリス（5-（トリメトキシシリル）ペンチル）シラン、トリス（5-（ジメトキシメチルシリル）ペンチル）シラン、トリス（5-（ジメトキシフェニルシリル）ペンチル）シラン、トリス（6-（ジメトキシシリル）ヘキシル）シラン、トリス（6-（トリメトキシシリル）ヘキシル）シラン、トリス（6-（ジメトキシメチルシリル）ヘキシル）シラン、トリス（6-（ジメトキシフェニルシリル）ヘキシル）シラン、トリス（2-（ジメトキシシリル）エチニル）シラン、トリス（2-（トリメトキシシリル）エチニル）シラン、トリス（2-（ジメトキシメチルシリル）エチニル）シラン、トリス（2-（ジメトキシフェニルシリル）エチニル）シラン、トリス（4-（ジメトキシシリル）フェニル）シラン、トリス（4-（トリメトキシシリル）フェニル）シラン、トリス（4-（ジメトキシメチルシリル）フェニル）シラン、トリス（4-（ジメトキシフェニルシリル）フェニル）シラン、トリス（ジメトキシシリルメチル）メトキシシラン、トリス（トリメトキシシリルメチル）メトキシシラン、トリス（ジメトキシメチルシリルメチル）メトキシシラン、トリス（ジメトキシフェニルシリルメチル）メトキシシラン、ト

リス（1-(ジメトキシシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(1-(トリメトキシシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(1-(ジメトキシメチルシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(1-(ジメトキシフェニルシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシメチルシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシフェニルシリル)エチル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(2-(トリメトキシシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシメチルシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(3-(ジメトキシシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(3-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル)メトキシシラン、トリス(4-(ジメトキシシリル)ブチル)メトキシシラン、トリス(4-(トリメトキシシリル)ブチル)メトキシシラン、トリス(4-(ジメトキシメチルシリル)ブチル)メトキシシラン、トリス(4-(ジメトキシフェニルシリル)ブチル)メトキシシラン、トリス(5-(ジメトキシシリル)ペンチル)メトキシシラン、トリス(5-(トリメトキシシリル)ペンチル)メトキシシラン、トリス(5-(ジメトキシメチルシリル)ペンチル)メトキシシラン、トリス(5-(ジメトキシフェニルシリル)ペンチル)メトキシシラン、トリス(6-(ジメトキシシリル)ヘキシル)メトキシシラン、トリス(6-(トリメトキシシリル)ヘキシル)メトキシシラン、トリス(6-(ジメトキシメチルシリル)ヘキシル)メトキシシラン、トリス(6-(ジメトキシフェニルシリル)ヘキシル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシシリル)エチニル)メトキシシラン、トリス(2-(トリメトキシシリル)エチニル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシメチルシリル)エチニル)メトキシシラン、トリス(2-(ジメトキシフェニルシリル)エチニル)メトキシシラン、トリス(4-(ジメトキシシリル)フェニル)メトキシシラン、トリス(4-(トリメトキシシリル)フェニル)メトキシシラン、トリス(4-

(ジメトキシメチルシリル) フェニル) メトキシシラン、トリス (4-(ジメトキシフェニルシリル) フェニル) メトキシシラン、トリス (ジメトキシシリルメチル) メチルシラン、トリス (トリメトキシシリルメチル) メチルシラン、トリス (ジメトキシメチルシリルメチル) メチルシラン、トリス (ジメトキシフェニルシリルメチル) メチルシラン、トリス (1-(ジメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (1-(トリメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (1-(ジメトキシメチルシリル) エチル) メチルシラン、トリス (1-(ジメトキシフェニルシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(トリメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (2-(トリメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシフェニルシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (3-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (3-(ジメトキシフェニルシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (4-(ジメトキシシリル) ブチル) メチルシラン、トリス (4-(トリメトキシシリル) ブチル) メチルシラン、トリス (4-(ジメトキシメチルシリル) ブチル) メチルシラン、トリス (4-(ジメトキシフェニルシリル) ブチル) メチルシラン、トリス (5-(ジメトキシシリル) ペンチル) メチルシラン、トリス (5-(トリメトキシシリル) ペンチル) メチルシラン、トリス (5-(ジメトキシメチルシリル) ペンチル) メチルシラン、トリス (5-(ジメトキシフェニルシリル) ペンチル) メチルシラン、トリス (6-(ジメトキシシリル) ヘキシル) メチルシラン、トリス (6-(トリメトキシシリル) ヘキシル) メチルシラン、トリス (6-(ジメトキシメチルシリル) ヘキシル) メチルシラン、トリス (6-(ジメトキシフェニルシリル) ヘキシル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) エチニル) メチルシラン、トリス (2-(トリメトキシシリル) エチニル) メチルシラン、

トリス(2-(ジメトキシメチルシリル)エチニル)メチルシラン、トリス(2-(ジメトキシフェニルシリル)エチニル)メチルシラン、トリス(4-(ジメトキシシリル)フェニル)メチルシラン、トリス(4-(トリメトキシシリル)フェニル)メチルシラン、トリス(4-(ジメトキシメチルシリル)フェニル)メチルシラン、トリス(4-(ジメトキシフェニルシリル)フェニル)メチルシラン、テトラキス(ジメトキシシリルメチル)シラン、テトラキス(トリメトキシシリルメチル)シラン、テトラキス(ジメトキシメチルシリルメチル)シラン、テトラキス(ジメトキシフェニルシリルメチル)シラン、テトラキス(1-(ジメトキシシリル)エチル)シラン、テトラキス(1-(トリメトキシシリル)エチル)シラン、テトラキス(1-(ジメトキシメチルシリル)エチル)シラン、テトラキス(1-(ジメトキシフェニルシリル)エチル)シラン、テトラキス(2-(ジメトキシシリル)エチル)シラン、テトラキス(2-(トリメトキシシリル)エチル)シラン、テトラキス(2-(ジメトキシフェニルシリル)エチル)シラン、テトラキス(2-(ジメトキシシリル)プロピル)シラン、テトラキス(2-(ジメトキシメチルシリル)プロピル)シラン、テトラキス(2-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル)シラン、テトラキス(3-(ジメトキシシリル)プロピル)シラン、テトラキス(3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル)シラン、テトラキス(3-(ジメトキシフェニルシリル)プロピル)シラン、テトラキス(4-(ジメトキシシリル)ブチル)シラン、テトラキス(4-(トリメトキシシリル)ブチル)シラン、テトラキス(4-(ジメトキシメチルシリル)ブチル)シラン、テトラキス(4-(ジメトキシフェニルシリル)ブチル)シラン、テトラキス(5-(ジメトキシシリル)ペンチル)シラン、テトラキス(5-(トリメトキシシリル)ペンチル)シラン、テトラキス(5-(ジメトキシメチルシリル)ペンチル)シラン、テトラキス(5-(ジメトキシフェニルシリル)ペンチル)シラン、テトラキス(6-(ジメトキシシリル)ヘキシル)シラン、テトラキス(6-(トリメトキシシリル)ヘキシル)シラン、テトラキス(6-(ジメトキシメチルシリル)ヘキシル)

シラン、テトラキス（6-（ジメトキシフェニルシリル）ヘキシル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシシリル）エチニル）シラン、テトラキス（2-（トリメトキシシリル）エチニル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシメチルシリル）エチニル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシフェニルシリル）エチニル）シラン、テトラキス（4-（ジメトキシシリル）フェニル）シラン、テトラキス（4-（トリメトキシシリル）フェニル）シラン、テトラキス（4-（ジメトキシメチルシリル）フェニル）シラン、テトラキス（4-（ジメトキシフェニルシリル）フェニル）シラン、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【0024】

リル) プロピル) シラン、トリス (2-(トリメトキシシリル) プロピル) シラン、トリス (2-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) シラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) シラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) シラン、トリス (3-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) シラン、トリス (トリメトキシシリルメチル) メトキシシラン、トリス (ジメトキシメチルシリルメチル) メトキシシラン、トリス (1-(ジメトキシシリル) エチル) メトキシシラン、トリス (1-(トリメトキシシリル) エチル) メトキシシラン、トリス (1-(ジメトキシメチルシリル) エチル) メトキシシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) エチル) メトキシシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) プロピル) メトキシシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) プロピル) メトキシシラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) メトキシシラン、トリス (3-(トリメトキシシリル) プロピル) メトキシシラン、トリス (3-(ジメトキシメチルシリル) プロピル) メトキシシラン、トリス (ジメトキシシリルメチル) メチルシラン、トリス (トリメトキシシリルメチル) メチルシラン、トリス (ジメトキシシリルメチル) メチルシラン、トリス (1-(ジメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (1-(トリメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (1-(ジメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(トリメトキシシリル) エチル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (2-(ジメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、トリス (3-(ジメトキシシリル) プロピル) メチルシラン、テトラキス (ジメトキシシリルメチル) シラン、テトラキス (トリメトキシシリルメチル) シラン、テトラキス (ジメトキシメチルシリルメチル) シラン、

テトラキス（1-（ジメトキシシリル）エチル）シラン、テトラキス（1-（トリメトキシシリル）エチル）シラン、テトラキス（1-（ジメトキシメチルシリル）エチル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシシリル）エチル）シラン、テトラキス（2-（トリメトキシシリル）エチル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシメチルシリル）エチル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシシリル）プロピル）シラン、テトラキス（2-（トリメトキシシリル）プロピル）シラン、テトラキス（2-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）シラン、テトラキス（3-（ジメトキシシリル）プロピル）シラン、テトラキス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）シラン、テトラキス（3-（ジメトキシメチルシリル）プロピル）シランが挙げられる。

【0025】

－（ジメトキシメチルシリル）エチル）メチルシラン、トリス（2－（ジメトキシシリル）プロピル）メチルシラン、トリス（2－（トリメトキシシリル）プロピル）メチルシラン、トリス（2－（ジメトキシメチルシリル）プロピル）メチルシラン、トリス（3－（ジメトキシシリル）プロピル）メチルシラン、トリス（3－（トリメトキシシリル）プロピル）メチルシラン、トリス（3－（ジメトキシメチルシリル）プロピル）メチルシランが挙げられる。

### 【0026】

添加される架橋剤の量は、シラン化合物のモル量の合計に対して、好ましくは0.0001～1倍モル、より好ましくは0.001～0.5倍モルである。

### 【0027】

ここで使用される塩基触媒としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリンなどの四級アンモニウム水酸化物を例示できるが、これらに限定されるものではない。好ましい塩基触媒は、四級アンモニウム水酸化物であり、特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウムとコリンと水酸化テトラプロピルアンモニウムとからなる一群から選ばれる。

この塩基触媒の添加量は、原料シラン化合物に対しモル比で好ましくは0.01～100倍量、より好ましくは0.01～10倍量が用いられる。

### 【0028】

この反応で使用される有機溶媒としては、シラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコール等の溶媒を選ぶことができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサン等が挙げることができがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒の添加量は、シラン化合物の重量の合計に対して、好ましくは0.1～500倍重量、より好ましくは1～100倍重量である。

なお、加水分解縮合に用いられる水の添加量は、シラン化合物のモル量に対して好ましくは0.5～1000倍モル、より好ましくは1～100倍モルが用いられる。

### 【0029】

この反応における反応温度としては通常0℃から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から100℃である。反応時間は、特に限定されないが、通常10分から30時間であり、さらに好ましくは30分から10時間程度行われる。

このような縮合物の好ましい重量平均分量としては、ゲルパーキュリオクロマトグラフィー（G P C）を用いポリエチレン換算では、10,000～1,000,000である。

### 【0030】

得られた加水分解縮合物を塗布液用途に置換する溶媒としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、n-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオノンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシリエーテル、2-エチルヘキシリエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシリエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテ

ル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールモノエチルエーテル、プロピレンジコールジエチルエーテル、プロピレンジコールモノプロピルエーテル、プロピレンジコールジプロピルエーテル、プロピレンジコールモノブチルエーテル、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールジエチルエーテル、ジプロピレンジコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレンジコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレンジコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレンジコールモノn-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジn-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素

系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0031】

溶剤の置換は方法としては、ロータリーエバポレーターなどや蒸発缶などの装置を用いて、大気圧以下の圧力で蒸留によって溶媒交換するのが好ましいが、これに限られるものではない。

#### 【0032】

これらの組成物では溶質の濃度を制御しつつ適当な回転数を用いてスピン塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常0.2～1 μm程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。この際、希釀に用いる溶媒としては、上記、塗布液用に置換する溶媒と同じものを挙げることが出来る。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

希釀の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒が50～99重量%、より好ましくは75～95重量%となる量である。

#### 【0033】

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、50～150℃に数分加熱することで溶媒を除去する。乾燥工程の後に、塗布膜を硬化させるための加熱工程を設ける。塗布膜を硬化させるための加熱工程では、好ましくは150～500℃、より好ましくは200～400℃に加熱され、加熱時間は、好ましくは1～300分、より好ましくは1～100分である。

#### 【0034】

得られた薄膜は、膜全体に対して機械的強度が大きく、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常1～10 GPa、弾性率として5～50 GPa程度のものが得られる。これは、通常シリコーンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、硬

度として0.05～2GPa、弾性率として1.0～4.0GPa程度しか得られないことに比較し、極めて機械的強度の大きな薄膜が得られていると言える。

### 【0035】

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするために、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

### 【0036】

従来は低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて充分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度及び低い比誘電率を有するためにこのような剥離を引き起こさず、高信頼性で高速、しかもサイズの小さな半導体装置を製造することが可能になる。

### 【0037】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

### 【0038】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて充分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

### 【0039】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図を示す。

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI（Si・オン・インシュレータ）基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の部分は金属配線を示している。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていてもこれと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1の最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

### 【0040】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

#### 【0042】

##### 実施例1

エタノール178g、1.68重量%水酸化テトラメチルアンモニウム（多摩化学社製）95gを均一に混合した。この溶液を60℃に昇温させた後、この温度でメチルトリメトキシシラン19.3g、テトラエトキシシラン29.6g、トリス（2-（トリメトキシリル）エチル）メチルシラン5gの混合物を2時間で滴下した。滴下終了後、そのまま60℃で2時間攪拌した後、20重量%マレイン酸10.5g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル165gを

加え、ロータリーエバポレーターで溶液重量が160gになるまで濃縮した。この溶液に、酢酸エチル150g及び超純水150gを加えて攪拌、静置、分液し、有機層を再び濃縮し、溶液重量が150gになるまで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、スピンドルを用いて、1,500rpmで1分間回転塗布して8インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い120℃2分間加熱したときの膜厚は5,600Åであった。これを250℃で3分間加熱後、クリーンオーブンを用い窒素雰囲気下450℃で1時間加熱した。このときの膜厚は7,200Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.3、弾性率は8.1GPaであった。

#### 【0043】

物性測定方法としては、比誘電率は、自動水銀CV測定装置495-CVシステム（日本SSM社製）を使って、自動水銀プローブを用いたCV法で測定した。弾性率は、ナノインデンター（ナノインスツルメンツ社製）を使って測定した。

#### 【0044】

##### 実施例2

実施例1の1.68重量%水酸化テトラメチルアンモニウムの代わりに2.23重量%コリン水溶液（多摩化学社製）95.8gを加えた以外は実施例1と同様の方法で塗布液を得た。これを、実施例1と同様の方法で成膜した。このときの膜厚は5,800Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.3、弾性率は7.9GPaであった。

#### 【0045】

##### 実施例3

実施例1の1.68重量%水酸化テトラメチルアンモニウムの代わりに3.78重量%水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液（多摩化学社製）97.5gを加えた以外は実施例1と同様の方法で塗布液を得た。これを、実施例1と同様の方法で成膜した。このときの膜厚は4,800Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は5.9GPaであった。

#### 【0046】

### 比較例 1

実施例 1 のトリス (2-(トリメトキシシリル) エチル) メチルシランを加えない以外は実施例 1 と同様の方法で塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このときの膜厚は 4, 900 Å であった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は 4.5 GPa であった。

### 【0047】

### 比較例 2

実施例 1 のトリス (2-(トリメトキシシリル) エチル) メチルシランの代わりに 1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン 5 g を加え、実施例 1 と同様の方法で塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このときの膜厚は 5, 200 Å であった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.3、弾性率は 4.8 GPa であった。

### 【0048】

結果を表 1 にまとめる。

【表 1】

	シラン化合物	ケイ素含有架橋剤	塩基性触媒	比誘電率	弾性率 (GPa)
実施例1	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	トリス(2-(トリメトキシシリル) エチル)メチルシラン	水酸化テラメチル アンモニウム	2.3	8.1
実施例2	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	トリス(2-(トリメトキシシリル) エチル)メチルシラン	コリン	2.3	7.9
実施例3	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	トリス(2-(トリメトキシシリル) エチル)メチルシラン	水酸化テラプロビル アンモニウム	2.2	5.9
比較例1	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	なし	水酸化テラメチル アンモニウム	2.2	4.5
比較例2	メチルトリメトキシシラン テトラエトキシシラン	2-ビス(トリメトキシシリル) エタン	水酸化テラメチル アンモニウム	2.3	4.8

### 【0049】

#### 【発明の効果】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いると、容易に、任意に制御された膜厚で、多孔質膜を製造できる。この多孔質膜は、低い誘電率を有し、密着性、膜の均一性、機械的強度に優れる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体

装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

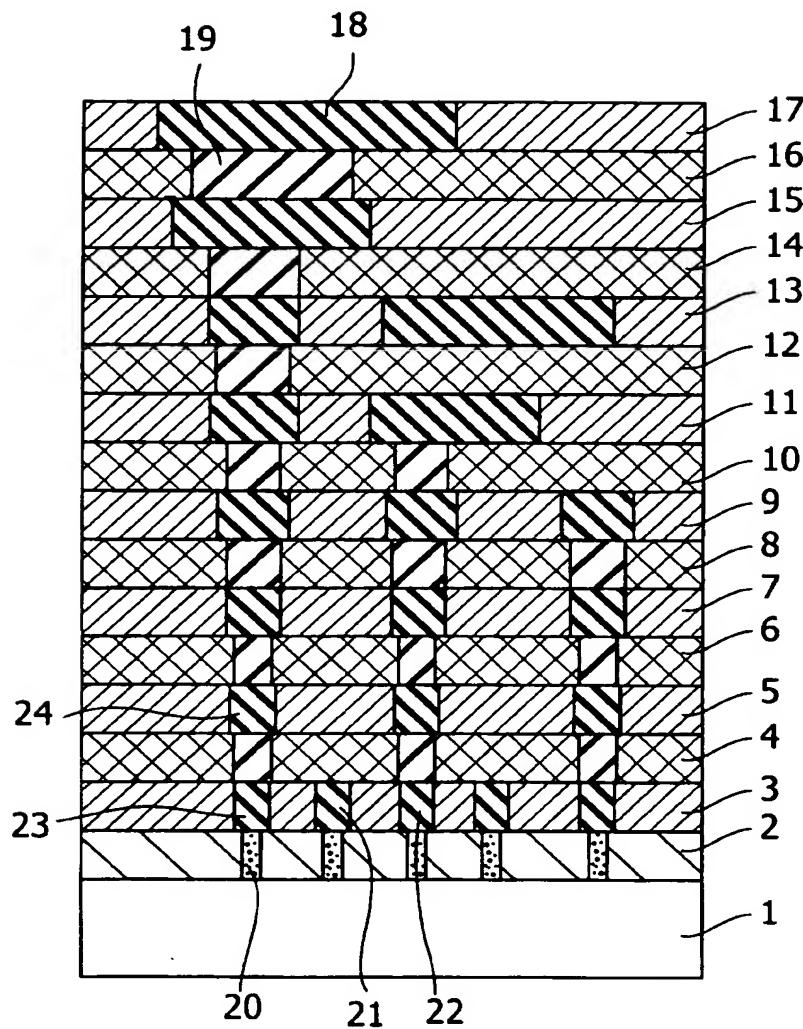
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層（M 1）の層間絶縁膜
- 4 ビア層（V 1）の層間絶縁膜
- 5 配線層（M 2）の層間絶縁膜
- 6 ビア層（V 2）の層間絶縁膜
- 7 配線層（M 3）の層間絶縁膜
- 8 ビア層（V 3）の層間絶縁膜
- 9 配線層（M 4）の層間絶縁膜
- 10 ビア層（V 4）の層間絶縁膜
- 11 配線層（M 5）の層間絶縁膜
- 12 ビア層（V 5）の層間絶縁膜
- 13 配線層（M 6）の層間絶縁膜
- 14 ビア層（V 6）の層間絶縁膜
- 15 配線層（M 7）の層間絶縁膜
- 16 ビア層（V 7）の層間絶縁膜
- 17 配線層（M 8）の層間絶縁膜
- 18 金属配線
- 19 ビアプラグ
- 20 コンタクトプラグ
- 21 金属配線
- 22 金属配線
- 23 金属配線
- 24 金属配線

【書類名】

図面

【図1】

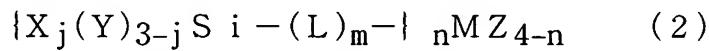
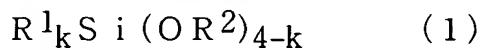


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、優れた誘電特性及び機械的特性有する多孔質膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で表されるシラン化合物の一種以上と一般式（2）で表されるケイ素含有架橋剤の一種以上とを塩基性触媒の存在下で加水分解縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を提供する。



また、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法等を提供する。

【選択図】 なし

**認定・付加情報**

特許出願の番号	特願2003-062605
受付番号	50300379119
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月11日

**<認定情報・付加情報>**

【提出日】 平成15年 3月10日

次頁無

出証特2003-3105885

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 62605

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化  
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 萩原 勤

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化  
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 中川 秀夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 笹子 勝

【その他】 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事  
務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真  
市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内と記  
載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに  
、変更訂正いたします。

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-062605
受付番号	50300608552
書類名	手続補正書
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年 4月17日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 4月14日

次頁無

出証特2003-3105885

特願2003-062605

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社

特願 2003-062605

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏名 松下電器産業株式会社